

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-293729

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)11月30日  
G 11 B 7/24 A-8421-5D  
G 02 F 1/05 A-8106-2H  
G 11 C 11/22 8522-5B  
// C 08 F 214/22 MKM 7602-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 強誘電性高分子光メモリー

⑯ 特 願 昭62-127953

⑰ 出 願 昭62(1987)5月27日

⑱ 発 明 者 山 口 剛 男 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
⑲ 発 明 者 氏 家 孝 二 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
⑲ 発 明 者 井 上 俊 春 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
⑲ 発 明 者 首 藤 美 和 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
⑳ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
㉑ 代 理 人 弁 理 士 小 松 秀 岳 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

強誘電性高分子光メモリー

## 2. 特許請求の範囲

電極に接してふっ化ビニリデン系重合体膜を記録層として含む強誘電性高分子光メモリーにおいて、該電極と該ふっ化ビニリデン系重合体膜との間に下引き層を形成したことを特徴とする強誘電性高分子光メモリー。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔技術分野〕

本発明はふっ化ビニリデン系重合体を用いた強誘電性高分子光可逆メモリーに関するものである。

## 〔従来技術〕

ふっ化ビニリデン系重合体を記録層に用いた強誘電性高分子光メモリーはすでに知られている。

これは該重合体の強誘電性を利用した画期的な光メモリーで、その原理は特開昭59-215096

号公報、同59-215097号公報に開示されているように、強誘電体メモリー材料が電界によって分極する性質を利用して書き込みを可能にし、更に光または熱による焦電効果を利用して読み出すことができると記述されている。

このような強誘電性高分子をメモリーとして使用する場合、応答である焦電電流を正確に読み取り更に確実な書き込みを行うためにはふっ化ビニリデン系重合体膜と電極とが完全に密着したサンドイッチ構造を形成している必要がある。しかし、当該ふっ化ビニリデン系重合体を含むふっ素系高分子は総じて化学的に安定で各種薬品・溶剤等に侵され難い傾向にあるため、ふっ化ビニリデン系重合体表面への金属蒸着や金属表面へのふっ化ビニリデン系重合体膜の塗布が極めて困難であった。

そのため光メモリーとしての信頼性に問題があった。

## 〔目 的〕

本発明は上記したふっ化ビニリデン系重合体

膜と電極間の密着性を改善した強誘電性高分子光メモリーを提供することを目的とするものである。

#### [構成]

本発明者は、従来より上記課題の解決のため研究を重ねてきたが、電極面とふっ化ビニリデン系重合体膜との間に下引き層を設けることにより、解決を図ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は電極に接してふっ化ビニリデン系共重合体膜を記録層として含む強誘電性高分子光メモリーにおいて、該電極と該ふっ化ビニリデン系重合体膜との間に下引き層を形成したことを特徴とする強誘電性高分子光メモリーである。

以下本発明を図面に基づいて説明する。第1図は本発明の強誘電性高分子メモリーのモデル図である。この図中の1がふっ化ビニリデン系重合体から成る記録層部分であり、2が電極基板、3が下引き層である。該下引き層3は必ず

しも電極基板2表面のみに形成するだけでなく、例えば第2図のように記録層1表面にこれを形成しても構わない。

当該下引き層3は電極基板2の表面に表面処理剤を塗布あるいは蒸着することにより形成される。本発明中で使用される表面処理剤とは、HMDS、TMCS、ジメチルクロロシラン(DMCS)、ジメチルジクロロシラン(DMDCS)、ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、トープチルジメチルクロロシラン、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、トリメチルシリルジフェニル尿素、ビストリメチルシリル尿素等があげられる。又、上記シリル化剤以外にチタン系のカップリング剤(アンカーコート剤)も有効であることが確認されている。

上記物質を用いて該下引き層を形成する方法として浸漬コーティング、スプレーコーティング、スピナーコーティング、ブレードコーティング、ローラコーティング、カーテンコーティ

ング等の溶液塗布法や蒸着法、昇華法を利用することができる。この中でも蒸着法、ローラコーティング法が生産性の点からも好ましい。

本発明の高分子光メモリーの記録層として用いるふっ化ビニリデン系重合体は、ふっ化ビニリデンのホモ重合体及びふっ化ビニリデンを50重量%以上含むふっ化ビニリデン共重合体である。該共重合体としてはふっ化ビニリデンと三ふっ化エチレン、六ふっ化プロピレン、三ふっ化塩化エチレン等との共重合体を挙げることができるが、本発明において好ましいのはふっ化ビニリデンと三ふっ化エチレンとの共重合体である。

記録層であるふっ化ビニリデン系重合体膜を製膜する方法としては浸漬コーティング、スプレーコーティング、スピナーコーティング、ブレードコーティング、ローラコーティング、カーテンコーティング等の溶液塗布法によって形成することができる。この中でも浸漬コーティングやスピナーコーティングによるものが該記

録層を均一な膜厚に形成し得る点からも好ましい。

本強誘電性高分子メモリーが光メモリーとして機能するためには記録層1を挟む電極の少なくとも一方が照射光に対してできる限り透明であることが望ましく、特に本発明では電極基板2に透明電極又は半透明電極を採用することが好ましい。勿論電極基板2及び上部電極4の両方が透明であっても良く、又上部電極4のみが透明であっても構わない。本発明で採用される透明電極とはスズをドーブした酸化インジウム(ITO)や酸化スズ、アンドープの酸化インジウム等が挙げられ、半透明電極には金、白金、銀、鉛、亜鉛、アルミニウム、ニッケル、タンタル、チタン、コバルト、ニオブ、パラジウム、スズ等の各種金属の蒸着、CVD、スパッタリング膜等が挙げられるが特にこれらに限定されるものではない。

またこれらの電極の支持体材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、

ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の各種プラスチックやガラス、石英板、セラミックなどが好適であるが、電極同様照射光に対して透明であることが望ましく、又電極との絶縁を兼ねているものであることが望ましい。

第3図には上部電極4上に保護層5を設けた例を示したが、この保護層は記録をキズ、ホコリ、汚れ等からの保護及び記録層の保存安定性の向上等を目的として、各種高分子材料やシランカップリング剤などから形成される。

以下実施例をもって本発明の説明を行うが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

#### 実施例1

厚さ1mmの珪酸板ガラス上にITOを蒸着して電極を形成した後に、ヘキサメチルジシラン(HMDS)のイソプロピルアルコール溶

液を塗布し、60℃で30分間乾燥して下引き層を形成した。さらに該下引き層上にスピンコート法によりふっ化ビニリデン-三ふっ化エチレン系共重合体(65/35)膜を厚さ1μmで塗布して記録層を形成せしめた。乾燥後このサンプルに対してセロテープを貼り、剥離テストを行った。下引き層を設けていない従来のふっ化ビニリデン-三ふっ化エチレン共重合体膜は容易に電極基板から剥がれることが確認されたのに対して、本サンプルでは剥離されなかった。また、本サンプルの上部電極としてアルミニウムを蒸着した後にふっ化ビニリデン-三ふっ化エチレン共重合体膜を100Vの電圧をかけてポーリング処理を施した後に、半導体レーザーでレーザー光の強度を変えながら上部電極を加熱して電極間に生じる焦電電流を計測したところ数ナノアンペアの微小電流をも測定することが可能であることが判明した。上記テストを1月後に再試行してもその効果は全く変わらなかった。

#### 実施例2

以上の説明から明らかなように、本発明の構成によれば、ふっ化ビニリデン系重合体膜と電極との密着性が改善され、該重合体膜を記録層とする強誘電性高分子メモリーの信頼性を向上することができる等顕著な効果を奏するものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1、2および3図は本発明の強誘電性高分子メモリーのモデル図、

1…ふっ化ビニリデン系重合体膜、

2…電極基板、3…下引き層、4…上部電極。

厚さ1mmのソーダガラス上に酸化スズを蒸着した後にトリメチルクロルシラン(TMCS)のイソプロピルアルコール溶液をスプレーコートして、60℃で30分間乾燥して下引き層をよ形成した。その後、実施例1と同様の操作によりサンプルを作製・評価をしたところ、実施例1と同様な結果が得られた。

#### 実施例3

市販のNESAガラスを電極基板として採用して、その表面にHMDSを蒸着して下引き層を形成した。上記と同様な操作をしたところ実施例1と同様な結果が得られた。

#### 実施例4

ポリエチレン樹脂表面にスパッタリング法によりニッケルの半透明電極を形成して、チタン系カップリング剤のアンカーコート剤を塗布して下引き層を形成した。上記と同様の方法で評価したところ、実施例1と同様の結果が得られた。

[効果]

特許出願人 株式会社リコー  
代理人 弁理士 小松 秀 岳  
代理人 弁理士 旭 宏  
代理人 弁理士 加々美紀雄

図 1

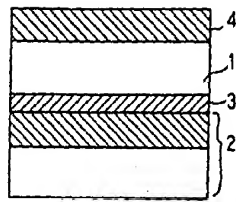


図 2

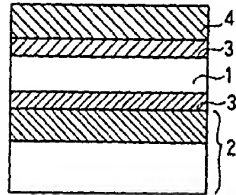


図 3

